

Table 4. *Metal-metal distances (Å) in some Nb chalcogenides and in Nb metal*

	Nb <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> *		Nb <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> †	Nb
		Nb(1)	Nb(2)		
Within zigzag chains					
Nb-Nb	2.8813	2.972	3.127	2.973	2.8585 (8 ×)
Nb-Nb	3.3747	3.434	3.434	3.647	3.3007 (6 ×)
∠ Nb-Nb-Nb	71.69°	70.57°	66.62°	75.66°	70.53°
Between chains					
Nb-Nb	3.3695 (2 ×)	3.329 (1 ×)	3.329 (1 ×)	3.854 (2 ×)	

\* Kadijk, Huisman &amp; Jellinek (1968).

† Selte &amp; Kjekshus (1964).

We wish to thank Professor Aafje Vos and Dr G. A. Wiegers for their kind interest, and Miss A. H. C. Bruining and Mr F. van Bolhuis for their assistance in this investigation which was supported by the Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) with financial aid from the Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research (ZWO).

#### References

- FRANZEN, H. F., BEINEKE, T. A. & CONARD, B. R. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 412.
- GRØNVOLD, F. & LANGMYHR, F. J. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1949.
- HUISMAN, R., KADIJK, F. & JELLINEK, F. (1967). *J. Less-Common Metals* **12**, 423.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. 3. Birmingham: Kynoch Press.
- JELLINEK, F. (1961). *Nature, Lond.*, **192**, 1065.
- JELLINEK, F., BRAUER, G. & MÜLLER, H. (1960). *Nature, Lond.*, **185**, 376.
- KADIJK, F., HUISMAN, R. & JELLINEK, F. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1102.
- KADIJK, F. & JELLINEK, F. (1968). To be published.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
- SELTE, K. & KJEKSHUS, A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1568.

*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 1619

## Zur Struktur des Wasserstoffperoxids

VON K.-H. LINKE UND A. KLAEREN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Deutschland*

(Eingegangen am 30. November 1967)

Conflicting results of space group determinations of hydrogen peroxide in the literature have been checked by X-ray photographs of well formed hydrogen peroxide single crystals, using the Weissenberg camera. The observed reflexions 100, 001, 002, 003, 006 and 007, which are not allowed by the space group  $P4_12_1$ , originate from double reflexions of the pairs of planes  $(\bar{2}21)-(3\bar{2}\bar{1})$ ,  $(11\bar{3})-(\bar{1}\bar{1}4)$ ,  $(120)-(\bar{1}\bar{2}2)$ ,  $(123)-(\bar{1}\bar{2}0)$ ,  $(\bar{1}22)-(\bar{1}24)$ , and  $(336)-(\bar{3}\bar{3}\bar{1})$ . The space group  $P4_12_1$  is confirmed. This is a further interesting example of 'the double reflexion' effect as a possible source of error in structure determination.

Die Ergebnisse einer vollständigen röntgenographischen Feinstrukturuntersuchung an Wasserstoffperoxid wurden von Abrahams, Collin & Lipscomb (1951) mitgeteilt. Danach kristallisiert die Substanz im tetragonalen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 4,06 \pm 0,02$  und  $c = 8,00 \pm 0,02$  Å. Als Raumgruppe wird  $P4_12_1$  genannt. Diese Angaben stehen teilweise im Widerspruch zu früheren Arbeiten von Fehér & Klötzer (1935, 1937), die zwar ebenfalls die Gitterkonstanten zu  $a = 4,02$  und  $c = 8,02$  Å bestimmten, aber auf Grund fehlender systematischer Auslöschungen und der Laue-Symmetrie  $D_4^1$ ,  $D_{4h}^1$ ,  $C_4^1$ ,  $D_{2d}^2$  und  $D_{2d}^3$  als wahrscheinliche Raumgruppen anführten. Da die Ergebnisse von Fehér & Klötzer aus Untersuchungen an

freien Wasserstoffperoxid-Einkristallen gewonnen wurden, während Abrahams *et al.* ihre Arbeiten an Wasserstoffperoxid ausgeführt hatten, das in Pyrexglaskapillaren kristallin erstarrt war, bestand die Möglichkeit, dass die abweichenden Angaben durch diese voneinander verschiedenen Arten der recht schwierigen Herstellung und Präparation der Einkristalle bedingt war.

Um die unterschiedlichen Angaben hinsichtlich der Raumgruppe zu überprüfen, haben wir die röntgenographischen Untersuchungen an freien Wasserstoffperoxid-Einkristallen erneut aufgegriffen.

Gut ausgebildete nadelförmige Einkristalle von Wasserstoffperoxid erhält man durch Animpfen von

98–99%igen Wasserstoffperoxidlösungen mit festem Wasserstoffperoxid bei Temperaturen von etwa 0°C. Von diesen Kristallen wurden mit Cu K $\alpha$ -Strahlung Drehkristall- und Weissenberggoniometer-Aufnahmen bei Drehung des Kristalls um [001] und [110] angefertigt. Während bei Drehung des Kristalls um die Nadelachse [001] der Kristall ohne besondere Schwierigkeit mit einem kleinen Tropfen reinem Wasserstoffperoxid an einer Quarzkapillare festgefroren werden konnte, wurde für die Aufnahmen um [110] ein aus dem Kristall geschnittenes Scheibchen verwendet. Die Kühlung der Kristalle während der Aufnahmen erfolgte mit einem kalten, trockenen Stickstoffstrom, der durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff erzeugt wurde. Die von uns erneut bestimmten Kristalldaten bestätigten die von Fehér & Klötzer bereits veröffentlichten Ergebnisse. Die Gitterkonstanten wurden zu  $a=4,04$  und  $c=8,00$  Å bestimmt. Für die  $h00$  und  $00l$  Reflexe wurden keine charakteristischen Auslöschungsbedingungen erkannt. Die abweichend von Abrahams *et al.* gefundenen Reflexe 100 bei Drehung um [001] sowie 006 und 007 bei Drehung um [110] waren zwar schwach aber eindeutig vorhanden. Diese Reflexe deuteten auf die von Fehér & Klötzer vorgeschlagenen Raumgruppen ohne systematische Auslöschungen und stehen im Gegensatz zu der von Abrahams *et al.* angegebenen Raumgruppe  $P4_21$ , in der die  $h00$  Reflexe nur mit  $h=2n$  und die  $00l$  Reflexe nur mit  $l=4n$  auftreten dürfen (*International Tables for X-Ray Crystallography*, 1952). Da die von uns bestimmten Reflexintensitäten, abgesehen von den zusätzlich gefundenen Reflexen, recht gut mit den von Abrahams *et al.* angegebenen Werten übereinstimmten, lag es nahe, für eine Berechnung der Atomparameter die von Abrahams *et al.* gefundenen Werte in erster Näherung zu verwenden. Es zeigte sich aber, dass auch bei Variierung dieser zunächst angenommenen Parameter die Beschreibung der Struktur in den niedriger symmetrischen Raumgruppen keine bessere Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Intensitäten ergab.

Einzelne schwache Reflexe, die für eine andere Symmetrie sprechen, als diejenigen, die die übrigen Reflexe anzeigen, können aber durch 'doppelte Reflexion' oder 'Umweganregung' an zwei stark reflektierenden Netzebenen entstehen (Renninger, 1937). Sollten die von Fehér & Klötzer bzw. von uns abweichend von Abrahams *et al.* beobachteten Reflexe 100, 001, 002, 003, 006 und 007 auf diesen Sachverhalt zurückzuführen sein, dann müsste die Ausbreitungskugel in jedem dieser Fälle gleichzeitig durch einen dieser Punkte und einen weiteren Punkt des reziproken Gitters gehen, dessen Indizes zu einer Netzebene mit starker Reflexion gehören (Lipson & Cochran, 1966).

Diese Ausbreitungskugel lässt sich durch die Gleichung

$$x^{*2} - 2px^* + y^{*2} - 2qy^* + z^{*2} = 0$$

beschreiben. Dabei sind  $p$  und  $q$  die Mittelpunktskoordinaten der Ausbreitungskugel im reziproken Raum.

Misst man die Größen im reziproken Gitter in Å<sup>-1</sup>, so folgt für die Einheit  $a^*$  auf der  $x^*$ -Achse mit  $a=4,03$  Å (Mittelwert aus den Untersuchungen von Fehér & Klötzer und unseren Ergebnissen)  $a^*=0,2481$ ; analog ergibt sich mit  $c=8,01$  Å für  $c^*=0,1248$ . Der Punkt 100 im reziproken Gitter lässt sich dann durch die Koordinaten  $(0,2481/0/0)$  ausdrücken. Die Ewald'sche Ausbreitungskugel, die durch diesen Gitterpunkt und den Ursprung des reziproken Gitters geht und deren Mittelpunkt in der  $x^*y^*$ -Ebene liegt, hat die Mittelpunktskoordinaten  $p=a^*/2=0,12407$  und  $q=0,63662$ . Wenn der Reflex 100 durch doppelte Reflexion entstanden ist, muss diese Ausbreitungskugel ausserdem noch durch einen weiteren Gitterpunkt gehen. Die oben angeführte Gleichung muss dann beim Einsetzen der  $x^*$ -,  $y^*$ - und  $z^*$ -Koordinaten dieses Gitterpunktes erfüllt sein. Man kann nun zeigen, dass der Punkt  $\bar{2}21$  diese Gleichung in guter Näherung erfüllt. Der schwache Reflex 100 ist somit auf doppelte Reflexion an den stark reflektierenden Netzebenen  $\bar{2}21$  und  $3\bar{2}1$  zurückzuführen ( $h=h_1+h_2$ ;  $k=k_1+k_2$ ;  $l=l_1+l_2$ ).

Analog lässt sich rechnerisch zeigen, dass auch das Auftreten aller anderen beobachteten, jedoch von Abrahams *et al.* nicht angeführten schwachen Reflexe 001, 002 und 003 bei Drehung des Kristalls um [100] (Fehér & Klötzer, 1937) sowie 006 und 007 bei Drehung um [110] durch doppelte Reflexion an den Netzebenen  $11\bar{3}$  und  $\bar{1}14$ ,  $120$  und  $\bar{1}22$ ,  $123$  und  $\bar{1}20$ , sowie an  $\bar{1}22$  und  $1\bar{2}4$  bzw.  $336$  und  $3\bar{3}1$  zwanglos erklärt werden kann. Die von Abrahams *et al.* angegebene Raumgruppe  $P4_21$  konnte durch unsere Arbeit bestätigt werden. Sie zeigt ein weiteres interessantes Beispiel für die Möglichkeit von Fehlinterpretationen durch nur über Umweganregung zustandekommende Reflexe.

Herrn Prof. Dr. F. Fehér sind wir für sehr wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für die Überlassung von Institutsmitteln zu grossem Dank verpflichtet.

#### Literatur

- ABRAHAMS, S. C., COLLIN, R. L. & LIPSCOMB, W. N. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 15.  
 FEHÉR, F. & KLÖTZER, F. (1935). *Z. Elektrochem.* **41**, 850.  
 FEHÉR, F. & KLÖTZER, F. (1937). *Z. Elektrochem.* **43**, 822.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.  
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1966). *The Crystalline State*. Vol. III. *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.  
 RENNINGER, M. (1937). *Z. Physik*, **106**, 141.